

(19) RU (11) 2099283 (13) C1

(51) 6 C01B31/06, C23C16/26



РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

9

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

к патенту Российской Федерации

(14) Дата публикации: 1997.12.20

(56) Аналоги изобретения: 1. US, патент, 4935303, кл. B 32 В 9/00, 1990. 2. US, патент, 5427827, кл. B 05 D 3/06, 1995.

(21) Регистрационный номер заявки: 96110601/25

(71) Имя заявителя: Закрытое акционерное общество "Техно-ТМ"

(22) Дата подачи заявки: 1996.06.05

(73) Имя патентообладателя: Закрытое акционерное общество "Техно-ТМ"

(46) Дата публикации формулы изобретения:
1997.12.20

(54) ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ АЛМАЗОПОДОБНОГО МАТЕРИАЛА И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

Использование: получение материалов для микро- и оптоэлектроники. Сущность изобретения: в СВЧ-установку с ЭЦР-разрядом помещают подложку, откачивают до $2 \cdot 10^{-3}$ Па, подают дихлорметан или другой галогенсодержащий углеводород. Зажигают СВЧ-разряд. Перемещают подложку из зоны ЭЦР. Покрытие на основе алмазоподобного материала с аморфной структурой характеризуется следующими показателями: пики в спектре комбинационного рассеяния 1317 см^{-1} и 1570 см^{-1} с соотношением интенсивностей, соответствующим наличию не менее 45% SP³-гибридизированного углерода, характерного для алмазной фазы, плотность не менее 2900 кг/м³, отсутствие пропускания в видимой области спектра и прозрачность в диапазоне длин волн 2-25 мкм. 2 с. и 1 э.п.ф.-лы, 2 ил.

Предлагаемое изобретение относится к углеродным алмазоподобным покрытиям и способам их получения из высокоразреженной плазмы сверхвысокочастотного (СВЧ) разряда в режиме электронно-циклотронного резонанса (ЭЦР). Оно может быть использовано в различных отраслях микроэлектроники и оптоэлектроники.

Алмазоподобные пленки (АПП), во многих случаях содержащие включения алмазной фазы, находят в настоящее время практическое применение благодаря своим, в первую очередь, механическим свойствам и оптическим характеристикам: твердости, износостойкости, низкому коэффициенту трения по отношению к большинству конструкционных материалов, высокой теплопроводности, малому поглощению в видимой области спектра и высокому коэффициенту преломления. В различных вариантах практического применения АПП последние выступают либо в качестве среды для реализации необходимых элементов структур и устройств микро- и оптоэлектроники, либо как покрытия различного назначения: защитные, теплоотводящие, декоративные и т. п. Применение алмазоподобных пленок в микроэлектронике и оптоэлектронике накладывает особые требования к их электрофизическим свойствам и оптико-электрическим параметрам: электронной эмиссии, оптическим свойствам, люминесценции, электропроводности, ширине запрещенной зоны. Решающее значение для формирования структур на основе алмазоподобных пленок имеет степень их конформности (обеспечивающей точное повторение микрорельефа подложки) и возможность управления основными рабочими параметрами материала без использования других материалов (легирования, металлизации и т. д.) и сложных технологических операций (таких, как ионная имплантация, молекулярно-лучевая эпитаксия, вакуумное напыление и т.п.). Не менее важной областью применения АПП является их использование в качестве защитных покрытий оптических устройств, работающих в различных диапазонах электромагнитного излучения, что предполагает специфические требования к оптическим свойствам материала в рабочей области спектра, в частности, например, в инфракрасном (ИК) диапазоне.

Известны многочисленные типы АПП различного качества и состава [1-3] отличающиеся между собой по физическим свойствам в широких пределах, в зависимости от используемого варианта осаждения углерода на твердую подложку. Характерными особенностями этих пленок являются: плотность от 1500 до 2800 кг/м³, отсутствие в материале покрытия выраженной кристаллической структуры (структурой дальнего порядка), слабая фото- и катодолюминесценция, а также некомформность, приводящая к соглаживанию микрорельефа поверхности подложки.

Наиболее близким к предлагаемому является покрытие на основе алмазоподобного материала с аморфной структурой, содержащего включения алмазной фазы и не более 20 ат. водорода, полученное методом газофазного плазмохимического осаждения из СВЧ-разряда в режиме ЭЦР [4]. К недостаткам данного покрытия следует отнести то, что при относительной прозрачности материала покрытия в видимой области спектра поглощение в ИК-диапазоне весьма значительно из-за наличия примеси водорода.

Свойства и качество получаемых пленок в решающей степени определяются условиями их получения, поэтому вопрос выбора способа получения углеродного покрытия является неотъемлемым компонентом решения проблемы создания покрытия с заданными физическими свойствами.

Известны способы осаждения АПП из плазмы электрического разряда различного типа, в том числе и из плазмы СВЧ-разряда в режиме ЭЦР [5-7]. Для этих способов характерны расположение подложки в активной зоне разряда (зоне ЭЦР), подача электрического смещения на подложку и рабочее давление от 1 до 2000 Па, а также высокая температура подложки (от 300 до 700°C), что существенно ограничивает круг материалов, используемых в качестве основы для нанесения покрытий. Эти ограничения связаны в первую очередь с термической нестабильностью многих материалов в указанном диапазоне температур, а также с прямым воздействием неравновесной плазмы активной зоны разряда на поверхность подложки и формируемое покрытие.

Наиболее близким к предлагаемому способу получения покрытия является метод осаждения алмазоподобного углерода из плазмы СВЧ-разряда в режиме ЭЦР [8] при котором подложка выносится из зоны воздействия активной плазмы. Это снимает самый существенный недостаток большинства способов получения АПП, но при этом требуется дополнительная энергия, подаваемая в виде высокочастотного напряжения на подложку. Плазма создается в области выполнения условия электронно-циклонного резонанса за счет взаимодействия СВЧ-излучения с молекулами исходного плазмообразующего газа водорода, падающего непосредственно в активную зону (зону ЭЦР). Углеродсодержащий компонент подается в зону предварительно сформированного при прохождении через зону ЭЦР потока атомов, ионов и электронов. За счет вторичных процессов диссоциации и ионизации углеродсодержащие молекулы распадаются и ионизируются. Поток активных частиц за счет этого обогащается углеродом, который и образует АПП при осаждении на подложку. Метод формирования потока плазмы по этому способу требует использования водорода, а в качестве углеродсодержащего компонента исходной газовой смеси применяются газообразные углеводороды: метан, пропан, ацетилен, в результате чего углеродный материал покрытия оказывается существенно гидрогенизованным (до 20% водорода). В данном случае водород выступает не в качестве примеси к углероду, а напротив, основное вещество материала покрытия представляет собой химическое соединение углерода с водородом переменного состава.

Изложенное дает основание сделать вывод о том, что известные АПП не вполне удовлетворяют предъявляемым микроэлектроникой и оптоэлектроникой требованиям, а известные способы осаждения не позволяют получать при низкой температуре покрытия на основе алмазоподобного материала, не содержащего водорода.

Изобретение решает задачу создания такого покрытия на основе алмазоподобного материала с аморфной структурой, которое, обладая характерными для АПП высокими твердостью и плотностью, прозрачно в ИК-диапазоне и не пропускает видимого света.

Это достигается тем, что предлагается покрытие на основе алмазоподобного материала с аморфной структурой, содержащего включения алмазной фазы, в которой алмазоподобный материал представляет собой чистый углерод, т.е. индивидуальное простое вещество. Предлагаемое покрытие обладает высокой твердостью и плотностью, практически непрозрачно для света видимого диапазона, а в ИК-диапазоне не обнаруживает значительного поглощения в области длин волн от 2 до 25 мкм.

Другим объектом изобретения является способ получения покрытия на основе алмазоподобного материала, включающий плазмохимическое осаждение углерода на подложку из потока углеродсодержащих активных частиц (радикалов, атомов, ионов), создаваемого из исходных углеродсодержащих реагентов с помощью СВЧ-разряда в режиме электронно-циклотронного резонанса. При этом подложку выносят из зоны воздействия активной плазмы, а осаждение ведут, используя в качестве исходного реагента пары чистых углеводородов, молекулы которых содержат атомы химических элементов с высокой электроотрицательностью (кислорода, хлора и т.п.).

Сущность изобретения заключается в следующем.

Способ включает нанесение углеродной пленки из плазмы СВЧ-разряда в режиме ЭЦР за счет плазменного разложения паров углеводородов, содержащих углерод, водород и электроотрицательные компоненты, при давлениях в рабочей камере, не превышающих 1 Па, на подложку, расположенную вне зоны ЭЦР, при плотностях потока СВЧ-мощности от 2 до 50 кВт/м² (в традиционно используемых единицах от 0,2 до 5 Вт/см²). Режим ЭЦР достигается в плазме СВЧ-излучения частотой 2,45 ГГц в тех точках, где магнитная индукция составляет 875 Гс, частота циркуляции электрона вокруг направления магнитного поля совпадает с частотой СВЧ-излучения, вследствие чего электроны начинают разгоняться до сверхтермических энергий. Это и есть условия возникновения электронно-циклотронного резонанса. Требуемая конфигурация магнитного поля создается путем помещения СВЧ-волновода (он же является плазмотроном) внутрь специально рассчитанного соленоида. Положение зоны, для которой выполняется условие возникновения ЭЦР, определяется параметрами соленоида и контролируется непосредственными измерениями магнитной индукции при наладке технологической камеры. Для эффективного инициирования СВЧ-разряда необходимо, чтобы зона ЭЦР совпадала с пучностью стоячей электромагнитной волны. Размещение подложки в зоне ЭЦР изменяет условия горения разряда. Кроме того, в зоне ЭЦР возникает область активной плазмы с высокоэнергетичной электронной компонентой, взаимодействие которой с поверхностью подложки существенно снижает скорость роста углеродной пленки и резко изменяет ее свойства. Поэтому подложку выносят из зоны ЭЦР.

Подобное пространственное разделение зоны плазмообразования (возбуждения, разложения и ионизации газа) и области формирования покрытия устраниет прямое воздействие высокоэнергетичной электронной компоненты на поверхность подложки и формируемого покрытия и защищает подложку от интенсивного электромагнитного излучения (за счет экранирования подложки зоной разряда). Увеличение расстояния подложки от зоны ЭЦР приводит к выравниванию радиальных градиентов потока к моменту взаимодействия активных частиц с ее поверхностью и снижению температуры подложки в процессе нанесения пленки. При этом, однако, скорость роста пленки уменьшается вследствие релаксации активных частиц как на стенах реактора, так и при взаимных соударениях до достижения поверхности подложки. Присутствие в исходных реагентах компонентов, содержащих атомы активных неметаллов (химических элементов с высокой электроотрицательностью), приводит к резкому падению концентрации свободных электронов, что способствует осаждению качественной конформной углеродной пленки. Расстояние от зоны ЭЦР, на котором должна быть размещена подложка для получения заданного режима осаждения углерода, зависит от линейной скорости потока активных частиц и кинетики релаксационных процессов. Определение этого расстояния в общем случае требует решения сложной кинетической задачи с учетом процессов диффузии реагентов в радиальном направлении, рекомбинации активных частиц в объеме и принудительного массопереноса в направленном потоке активных частиц от зоны ЭЦР к подложке. Важно, однако, что спад скорости роста пленки сопровождается повышение равномерности ее осаждения и ростом конформности. Прямые опыты показали, что при использовании низких давлений (0,01-1 Па) расстояние подложки от зоны ЭЦР может достигать десятков сантиметров, тем не менее пленка растет с заметной скоростью.

Описанный способ создания потока активных частиц позволяет использовать в качестве исходного реагента пары различных углеводородов. С тем, чтобы избежать гидрогенизации материала углеродного покрытия, необходимо присутствие в плазме атомов химических элементов с высокой электроотрицательностью, способных эффективно химически связывать водород. Для решения поставленной задачи нами применены различные хлорированные углеводороды. Установлено, что при использовании (химическая формула CH_2Cl_2) удается получить алмазоподобный углеродный материал, не содержащий водорода.

Полученные описанным способом покрытия исследованы методами рамановской спектроскопии и инфракрасной спектроскопии с использованием метода Фурье (Фурье-ИК-спектроскопии).

На фиг.1 представлен спектр комбинационного рассеяния (рамановский спектр) покрытия, полученного по описанной технологии при давлении 0,3 Па из плазмы паров дихлорметана. В спектре наблюдается характерная для АПП полоса при 1570 см^{-1} , но проявляется и пик при 1317 см^{-1} . Известно, для чистого алмаза характерен пик рамановского рассеяния при 1332 см^{-1} , ориентированный графит (Г-графит) дает полосу при 1380 см^{-1} . Приведенные данные качественно доказывают наличие sp^3 -гибридизированного углерода (характерного для алмазной фазы) в полученном материале углеродного покрытия. Оценивать соотношение количеств "алмазного и неалмазного углерода" по рамановским спектрам АПП из соотношения пиков при 1317 и 1570 см^{-1} , как это зачастую делается в литературе, не вполне корректно в силу физических причин дискуссионного характера, которые здесь подробно обсуждать не представляется возможным. Соотношение, которое получается из данных фиг.1, показывает, что процент sp^3 -гибридизированного углерода в материале покрытия составляет не менее 45%. Однако, этот процент не является однозначным показателем концентрации алмазной фазы: точное ее значение этим способом определить невозможно.

Состав получаемого углеродного покрытия контролировался методом Фурье-ИК-спектроскопии. Соответствующие спектры приведены на фиг.2. Представлен участок спектра, в котором располагаются полосы поглощения основных функциональных групп, содержащихся в материале углеродного покрытия. Данные показывают, что в получаемых из дихлорметана покрытиях, в отличие от типичных АПП, отсутствуют функциональные группы CH_2 , CO и OH , что приводит к отсутствию заметного поглощения в диапазоне от 2 до 25 мкм, традиционно используемому для детектирования ИК-излучения. Пропускание в видимой области практически отсутствует, поэтому получаемое покрытие можно условно назвать черным. Гравиметрические измерения показали, что плотность алмазоподобного материала получаемого покрытия составляет около $2900\text{ кг}/\text{м}^3$ (графит имеет плотность $2150\text{ кг}/\text{м}^3$, алмаз $3300\text{ кг}/\text{м}^3$). Измерения твердости углеродных покрытий осложнены тем, что они имеют недостаточно хорошую адгезию к большинству конструкционных материалов. Нам удалось, используя специальные методы улучшения адгезии, не являющиеся предметом описываемого изобретения, получить данные по прочностным характеристикам нанесенных покрытий при механическом нагружении. Метод позволяет оценить нижнюю границу величины твердости материала покрытий, определяемую механической прочностью подложки. Полученные для покрытий на твердосплавных материалах данные свидетельствуют о том, что твердость покрытия, получаемого описываемым способом из СВЧ-разряда в режиме ЭЦР на основе алмазоподобного материала, превышает 25 ГПа.

Экспериментальная проверка изобретения проводилась путем нанесения алмазоподобного углеродного покрытия на кремниевую подложку с использованием СВЧ-плазмохимической установки с ЭЦР-разрядом [8]

Подложка закреплялась на подвижном подложодержателе, обеспечивающем осевое перемещение подложки в пределах технологического объема установки. Установка герметизировалась и откачивалась до давления $2 \cdot 10^{-3}$ Па. В систему подавался рабочий газ пары дихлорметана с таким расходом, чтобы обеспечивалось давление 0,3 Па при постоянной скорости откачки. Этим создавались условия для организации направленного потока частиц через зону ЭЦР к подложке и далее к системе откачки. Затем зажигали СВЧ-разряд. Перемещением подложкодержателя устанавливали подложку на выбранном расстоянии. Достигнутая при варьировании условий эксперимента на расстоянии подложки от зоны ЭЦР 65 мм скорость роста пленки составляет в общепринятых единицах 6 мкм/ч (против 1-2 мкм/ч для известных способов-аналогов).

Полученное покрытие на основе алмазоподобного материала подвергнуто химическому анализу. Метод Фурье-ИК-спектроскопии показал, что материал покрытия практически не содержит ни водорода, ни кислорода, представляя собой химически индивидуальное простое вещество: чистый углерод. Пленка прозрачна в ИК-диапазоне электромагнитного излучения от 2 до 25 мкм, и полосы поглощения, характерные для примесей водорода и кислорода, отсутствуют (фиг.2).

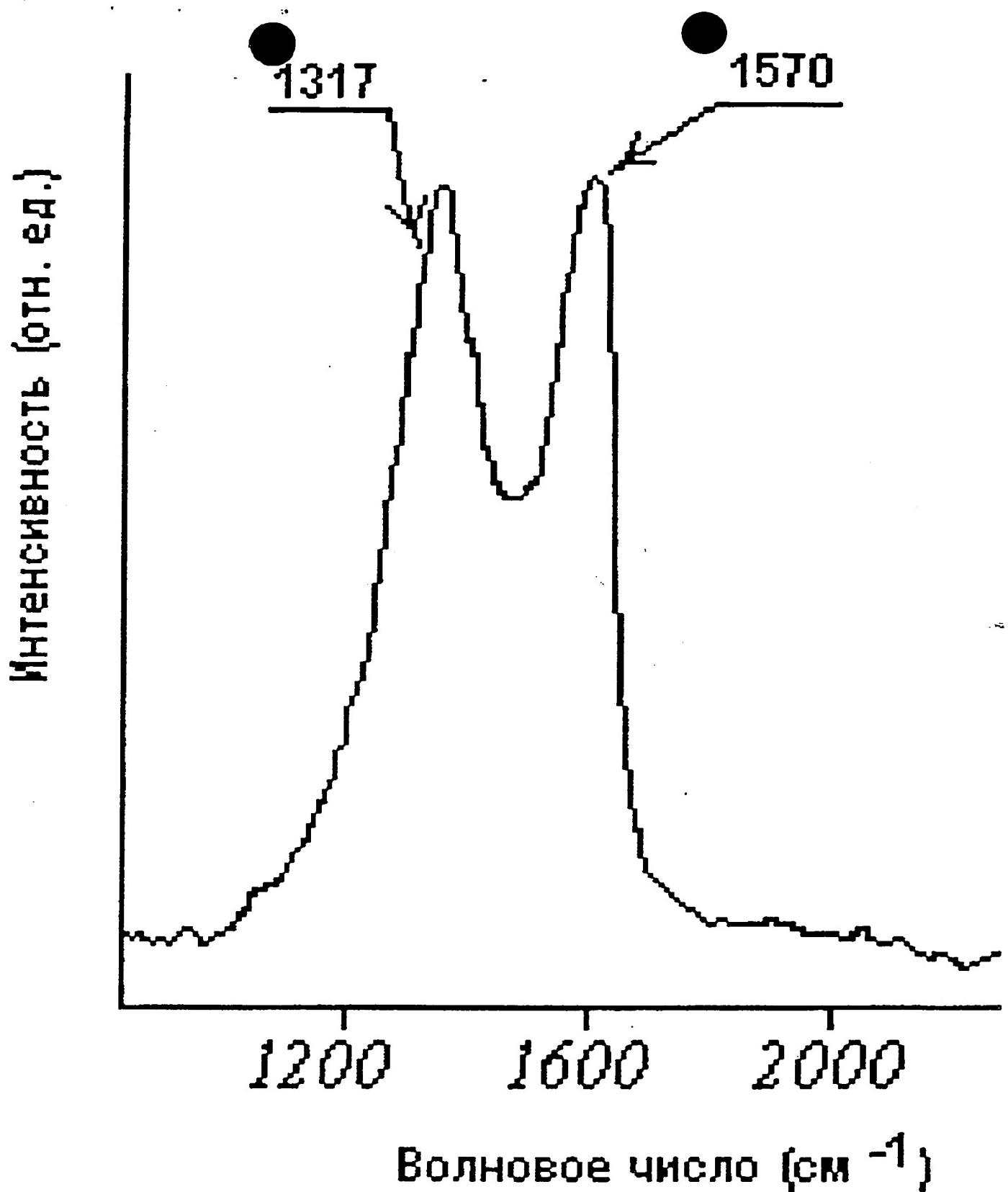
Источники информации

1. V. Dusek and J. Musil. Mucrowave Plasmas in Surface Treatment Technologies, Czech. J.Phys. 1990, N 11, p. 1193.
2. M. Yoshikawa, N. Nagai, G. Katagiri, H. Ishida and A. Ishitani. Raman Spectra of Diamondlike Amorphous Carbon Films. Proc. Jap. New Diamond Forum, Kobe, Japan, 1988, P3-20.

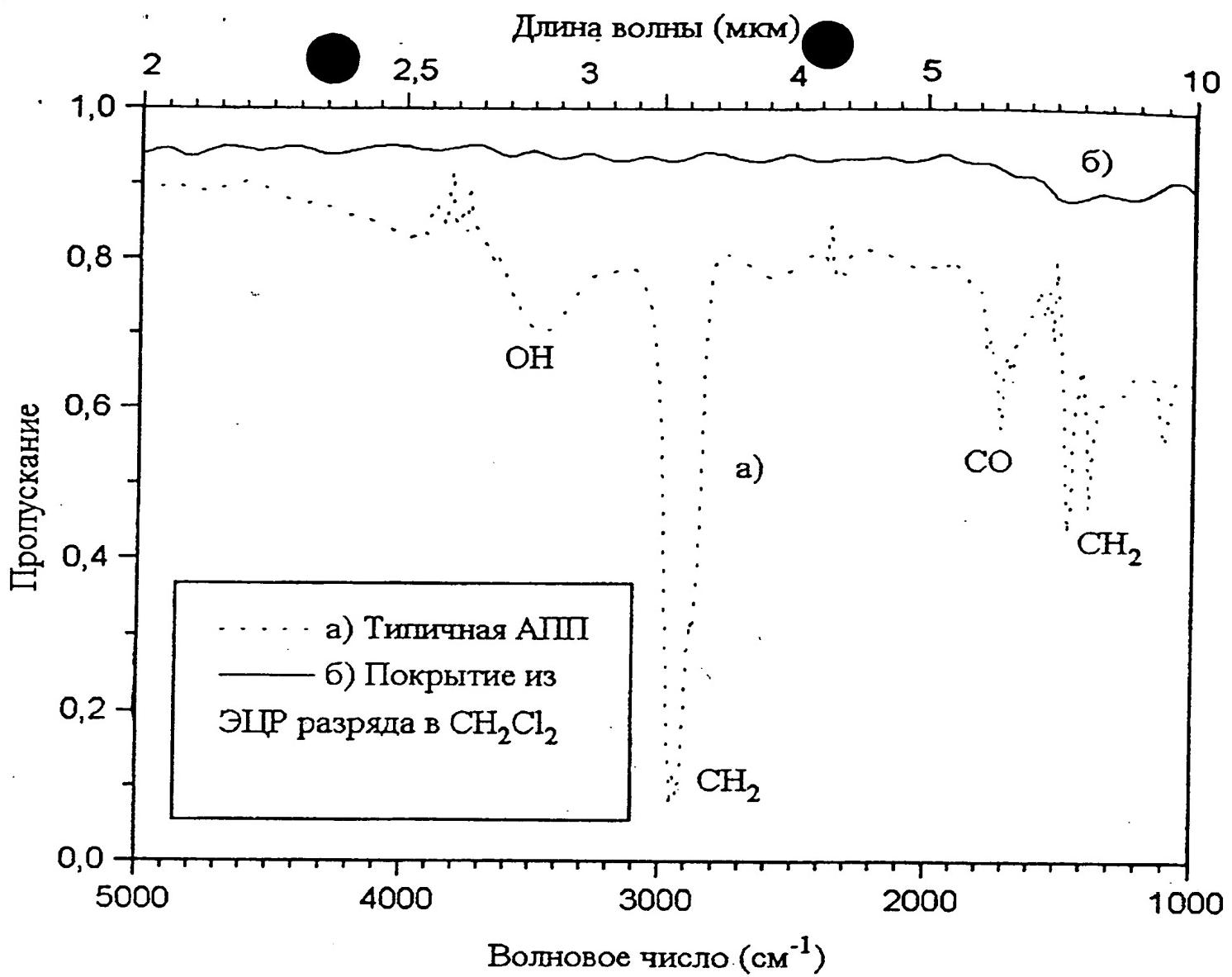
3. B. Meyerson, F.W.Smith. Electrical and Optical properties of Hydrogenated Amorphous Carbon Films, J. Non-Cryst. Sol. 1980, N 35/36, p.435.
4. Патент США N 4935303, кл. B 32 B 9/00; B 05 D 3/06, 1990 прототип.
5. H. Kawarada et al. Large Area Chemical Vapor Deposition of Diamond Particles and Films Using Magneto-Microwave plasma, Jap. Journ. of Appl. Phys. 1987, V. 26, N 6, p.1032.
6. Заявка Японии N 4-329879, кл. C 23 C 16/26, C 01 B 31/06, C 23 C 16/50, H 01 L 21/205, Pat. Abstr. of Jap. 1993, V. 17, N 1990.
7. V. Dusek et al. Influence of Electron Cyclotron Resonance Microwave Plasma on Growth and Properties of Diamond-like Carbon Films Depositend onto r.f.biased Substrates, Diamond and Relat. Mater. 1993, N 2, p.397.
8. Патент США N 5427827, кл. B 05 D 3/06; C 23 C 16/26, 1995 прототип.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Покрытие на основе алмазоподобного материала с аморфной структурой, содержащего включения алмазной фазы, отличающееся тем, что оно характеризуется пиками 1317 см^{-1} и 1570 см^{-1} в спектре комбинационного рассеяния с соотношением интенсивностей, соответствующим наличию не менее 45% sp^3 -гибридизированного углерода, характерного для алмазной фазы, плотностью не менее $2900 \text{ кг}/\text{м}^3$, а также отсутствием пропускания в видимой области спектра и прозрачностью в диапазоне длин волн 2-25 мкм.
2. Способ получения покрытия на основе алмазоподобного материала, включающий плазмохимическое осаждение углерода из потока углеродсодержащих активных частиц, формируемого в плазме СВЧ-разряда в режиме электронно-циклотронного резонанса из исходного углеродсодержащего реагента, на подложку, вынесенную из активной зоны плазмы, отличающийся тем, что в качестве исходного реагента используют пары галогенсодержащих углеводородов.
3. Способ по п.2, отличающийся тем, что в качестве исходного реагента для осаждения используют пары дихлорметана.



Фиг. 1.



Фиг. 2.